

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-363194

(43)Date of publication of application : 18.12.2002

(51)Int.Cl.

C07F 9/6581  
 C07F 9/6593  
 C08G 79/02  
 C08J 5/00  
 C08K 5/5399  
 C08L 85/02  
 C08L101/00  
 C09K 21/12  
 C09K 21/14

(21)Application number : 2001-170319

(71)Applicant : CHEMIPROKASEI KAISHA LTD

(22)Date of filing : 05.06.2001

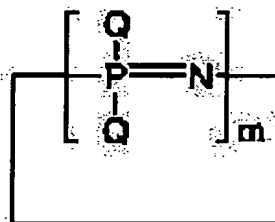
(72)Inventor : FUKUOKA NAOHIKO  
 YASUDA HEINOSUKE  
 NISHIMATSU MASAYUKI  
 OMAE YOSHINORI

(54) CYCLIC PHOSPHAZENES, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, FLAME RETARDANT USING THE SAME AS ACTIVE INGREDIENT AND RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE INCLUDING THE SAME

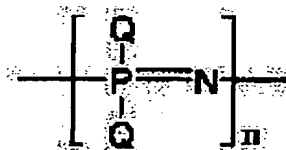
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide cyclic phosphazenes having low content of linear phosphazenes without repeating purification, a new method for production of the same, a flame retardant using the same as an active ingredient, a resin composition and a molded article including the same.

SOLUTION: The cyclic phosphazenes are expressed by general formula (1), (Q is a halogen atom and/or an aryloxy group, m is an integer of 3 to 10), substantially free from linear phosphazenes expressed by general formula (2) (Q is a halogen atom and/or an aryloxy group, n is an integer of 1 to 20), and the invention includes the method of producing the same, the flame retardant using the same as the active ingredient, the resin composition and the molded article including the same.



(1)



(2)

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-363194

(P2002-363194A)

(43) 公開日 平成14年12月18日 (2002. 12. 18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 7 F 9/6581		C 0 7 F 9/6581	4 F 0 7 1
9/6593		9/6593	4 H 0 2 8
C 0 8 G 79/02		C 0 8 G 79/02	4 H 0 5 0
C 0 8 J 5/00	C E Z	C 0 8 J 5/00	C E Z 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/5399		C 0 8 K 5/5399	4 J 0 3 0
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-170319(P2001-170319)

(22) 出願日 平成13年6月5日 (2001. 6. 5)

(71) 出願人 394013644

ケミプロ化成株式会社

兵庫県神戸市中央区東川崎町1丁目3番3号

(72) 発明者 福岡 直彦

兵庫県神戸市中央区東川崎町1丁目3番3号 ケミプロ化成株式会社内

(72) 発明者 保田 平之介

兵庫県神戸市中央区東川崎町1丁目3番3号 ケミプロ化成株式会社内

(74) 代理人 100094466

弁理士 友松 英爾 (外1名)

最終頁に続く

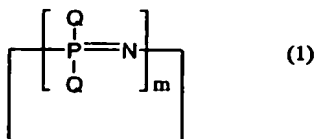
(54) 【発明の名称】 環状ホスファゼン類、その製造方法、それを有効成分とする難燃剤およびそれを含む樹脂組成物と成形品

(57) 【要約】

【課題】 精製を繰り返すことなく鎖状のホスファゼン含有量が低い環状ホスファゼン類、そのための新規な方法、それを有効成分とする難燃剤、樹脂組成物および成形品の提供。

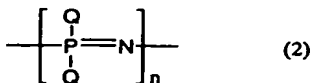
【解決手段】 下記一般式 (1)

【化1】



(式中、Qはハロゲンおよび／またはアリールオキシ基、mは3～10の整数である。) で示され、かつ下記一般式 (2)

【化2】

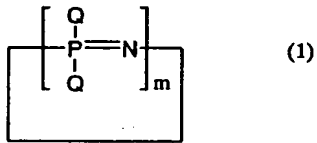


(式中、Qはハロゲンおよび／またはアリールオキシ

## 【特許請求の範囲】

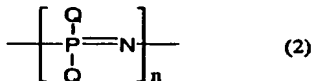
【請求項 1】 下記一般式 (1)

【化 1】



(式中、Qはハロゲンおよび／またはアリーールオキシ基、mは3～10の整数である。) で示され、かつ下記 10 一般式 (2)

【化 2】

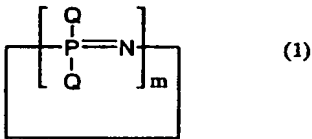


(式中、Qはハロゲンおよび／またはアリーールオキシ基、nは1～20の整数である。) で示される鎖状ホスファゼン類を事実上含まないことを特徴とする環状ホスファゼン類。

【請求項 2】 前記鎖状ホスファゼン類の含有量は 5. 20 0重量%以下である請求項 1記載の環状ホスファゼン類。

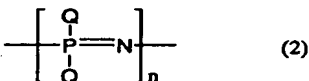
【請求項 3】 下記一般式 (1)

【化 3】



(式中、Qはハロゲンおよび／またはアリーールオキシ 30 基、mは3～10の整数である。) で示される環状ホスファゼン類、下記一般式 (2)

【化 4】



(式中、Qはハロゲンおよび／またはアリーールオキシ基、nは1～20の整数である。) で示される鎖状ホスファゼンとからなるホスファゼン組成物より前記一般式 (1) で示される環状ホスファゼン類を晶析により分離 40 精製することを特徴とする請求項 1または2記載の環状ホスファゼン類を製造する方法。

【請求項 4】 請求項 1または2記載の環状ホスファゼン類を有効成分とする難燃剤。

【請求項 5】 請求項 1または2記載の環状ホスファゼン類を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 6】 請求項 5記載の樹脂組成物よりなることを特徴とする成形品。

【発明の詳細な説明】

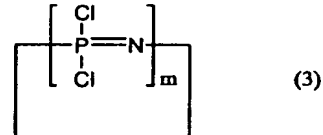
【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、環状ホスファゼン類、その製造方法、それを有効成分とする難燃剤およびそれを含む樹脂組成物と成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来の環状アリーールオキシホスファゼンの製造法としては、例えば、横山〔日本化学雑誌第80巻第10号p118(1959)〕にあるように、五塩化りんと塩化アンモニウムをモノクロベンゼン中で反応させ、下記一般式 (3) と

【化 5】



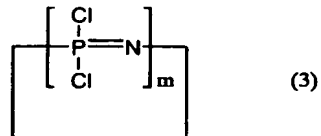
(式中、mは3～10の整数である。) 下記一般式 (4)

【化 6】



(式中、nは1～20の整数である。) で示される環状および鎖状のクロロホスファゼン混合物を得る。そして、このようにして得られた環状および鎖状のクロロホスファゼン混合物を石油エーテルなどで再結晶し、下記一般式 (3)

【化 7】



(式中、mは3～10の整数である。) で示されるクロロホスファゼン類を得、これをフェノール類と反応させ、環状のアリーールオキシホスファゼンを得るものである。具体的には、横山〔日本化学雑誌第81巻第3号p481(1960)〕は、ピリジンを触媒とする塩化トリホスホニトリルとアルカリ金属フェノレート類の縮合反応について報告している。

【0003】 本発明者らは、特開2001-2691号公報において環状のハロゲン化ホスファゼンとアルカリ金属フェノレート類を窒素含有鎖式または環式の有機化合物を含む溶媒中で反応させる環状ホスファゼンの製造法を開示している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従来の環状アリーールオキシホスファゼンの製造法は、単離した環状のクロロホスファゼンを原料とするが、環状および鎖状のクロロホスファゼン混合物から環状のクロロホスファゼン類を工業的に大量に得ようとする、大量のハロゲンガスが発 50

生し、著しく環境を汚染する可能性があることや、作業性が非常に悪いなどの問題がある。また、分離精製した環状のクロロホスファゼン類を使用してフェノール類と反応を行っても、反応中に環状のホスファゼン類が開裂して鎖状のホスファゼン類が生成したり、未置換の塩素を有するホスファゼンが残存したり後処理中に環状のホスファゼン類が加水分解を受け鎖状のホスファゼン類が生成するなど目的とする環状アリールオキシホスファゼンが得られない。

【0005】上記日本化学雑誌第81巻第3号p481(1960)においても、得られるホスホニトリル酸フェニルエステルは、環状のホスファゼン類が開裂して生成した鎖状のホスファゼン類や未置換の塩素を有するホスファゼンを含有するため固体ではなく、黄色粘性液体である。

【0006】特開2001-2691号公報による製造方法では、従来の方法に比べハロゲン含有量が少ないホスファゼン類が得られるが、原料に環状のハロゲン化ホスファゼンを使用しているため、反応中にどうしても環状のホスファゼン類の一部が開裂して鎖状のホスファゼン類が生成してしまう。

【0007】このように前記一般式(1)で示されるホスファゼンはその構造式上では環状であるが、従来の製造方法では必ずしも前記一般式(1)の環状構造を維持できず、生成物の一部は鎖状化合物に変化した状態となる。

【0008】樹脂添加剤として難燃剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、可塑剤、核剤などがあるが、これらはそれ自体の効果はもちろん、成形加工時の安定性や金型を汚染しないこと、そして成形品の状態、特に樹脂表面に染み出すブリードアウトがないことなどの様々な要素を満足しなければいけない。

【0009】特に最近では、電線やケーブル等に対し従来の難燃化に際してその主要物質であったハロゲン含有化合物を単独、あるいは酸化アンチモンなどのアンチモン化合物とを組み合わせるとして難燃剤とし、それを樹脂に配合した難燃性樹脂組成物が主として用いられているが、これが燃焼時または成形時等にハロゲン系ガスを発生することが問題化されている。さらに、これらガスの発生が電気的特性や電送特性を阻害する場合が多いとされている。そのため、燃焼時または成形時等にこれらのハロゲン系ガスを発生しない難燃性樹脂組成物が要求されるようになってきている。

【0010】これらの要求に応ずるため近年、非ハロゲン系難燃剤として金属水和物やリン系難燃剤(リン酸エステル、ポリリン酸アンモニウム、ホスファゼン類など)が使用されている。水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウムといった金属水和物は樹脂の燃焼温度において脱水熱分解の吸熱反応が樹脂の熱分解、燃焼開始温度と重複した温度領域で起こることで難燃化効果を増大し

得るとして使用されている。しかしながら、金属水和物のみではその難燃性付与効果があり強くないために多量に配合しなければならず、そのために得られる成形品の機械的強度に悪影響を与えるなどの欠点が生じている。

【0011】また、従来のリン系難燃剤は難燃効果はもとより、樹脂に添加することで可塑剤として働いたり酸化防止剤として働くなどの優れた特性を持つ。しかしながらトリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェートといったトリアリールホスフェートは、沸点が低いため、成型時に揮発し金型を汚染したり、樹脂の表面に染み出すブリードアウトなどの欠点がある。縮合タイプのリン酸エステルは上記の欠点を解決しているが、このリン酸エステル中に製造時に使用した触媒が残存すると、成型時にリン酸エステルだけでなく樹脂も分解してしまい性能低下を引き起こしたり、時にはゲル状となり生産性を著しく低下させることが知られている。ポリリン酸アンモニウムにおいては熱安定性が悪いため加工条件に制限があり、またリン含有率が低いことから多量に配合しなければならないという欠点がある。

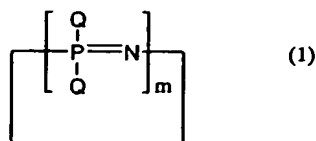
【0012】本発明の目的は、前記従来技術の欠点を解決し、精製を繰り返すことなく鎖状のホスファゼン含有量が低い環状ホスファゼン類、そのための新規な方法、それを有効成分とする難燃剤、樹脂組成物および成形品を提供する点にある。

【0013】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らはホスファゼンの製造において生成物中に鎖状のホスファゼン類を事実上含まない反応条件や精製条件について鋭意研究した結果、環状および鎖状のハロゲン化ホスファゼン混合物とアルカリ金属フェノレートとを反応させ、環状および鎖状のアリールオキシホスファゼン混合物を得、これを晶析にて分離精製を行うことで鎖状のホスファゼン類の含有量が極めて低い環状ホスファゼン類が得られることを見出し、また鎖状のホスファゼンを含有しない環状ホスファゼン類は鎖状のホスファゼンを含む環状ホスファゼン混合物より難燃効果が大きいことを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

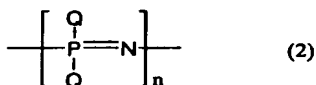
【0014】すなわち、本発明の第1は、下記一般式(1)

【化8】



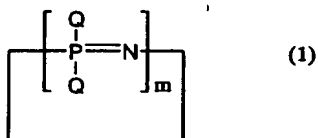
(式中、Qはハロゲンおよび/またはアリールオキシ基、mは3~10の整数である。)で示され、かつ下記一般式(2)

【化 9】



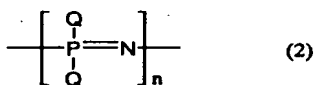
(式中、Qはハロゲンおよび／またはアリールオキシ基、nは1～20の整数である。)で示される鎖状ホスファゼン類を事実上含まないことを特徴とする環状ホスファゼン類に関する。本発明の第2は、前記鎖状ホスファゼン類の含有量は5.0重量%以下である請求項1記載の環状ホスファゼン類に関する。本発明の第3は、下記一般式(1)

【化 10】



(式中、Qはハロゲンおよび／またはアリールオキシ基、mは3～10の整数である。)で示される環状ホスファゼン類、下記一般式(2)

【化 11】



(式中、Qはハロゲンおよび／またはアリールオキシ基、nは1～20の整数である。)で示される鎖状ホスファゼンとからなるホスファゼン組成物より前記一般式(1)で示される環状ホスファゼン類を晶析により分離精製することを特徴とする請求項1または2記載の環状ホスファゼン類の製造方法に関する。本発明の第4は、請求項1または2記載の環状ホスファゼン類を有効成分とする難燃剤に関する。本発明の第5は、請求項1または2記載の環状ホスファゼン類を含有することを特徴とする樹脂組成物に関する。本発明の第6は、請求項5記載の樹脂組成物よりなることを特徴とする成形品に関する。

【0015】本発明で使用される環状および鎖状のアリールオキシホスファゼンの混合物は環状および鎖状のハ

ロゲン化ホスファゼンの混合物とフェノール類を公知の方法で反応させることで得られる。たとえばアルカリ金属フェノラートのスラリーに環状および鎖状のハロゲン化ホスファゼンの混合物溶液を滴下するかもしくは環状ハロゲン化ホスファゼン類の溶液を滴下し、反応させればよい。

【0016】本発明に使用される環状および鎖状のアリールオキシホスファゼンの混合物を製造する原料となる環状および鎖状のハロゲン化ホスファゼンの混合物は、一般式(3)で示される環状ハロゲン化ホスファゼン類と一般式(4)で示される鎖状ハロゲン化ホスファゼン類の混合物であれば特に限定されるものではない。ここで得られる環状および鎖状のアリールオキシホスファゼンの混合物は原料である一般式(3)と一般式(4)の化合物におけるmとnにほぼ依存する。

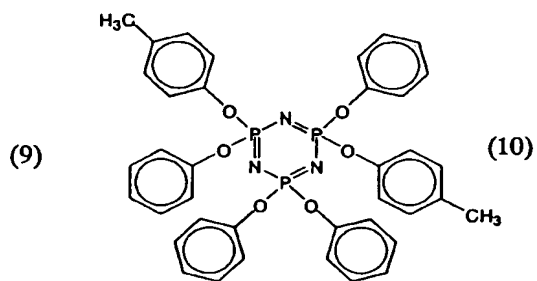
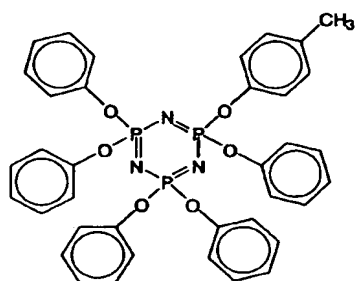
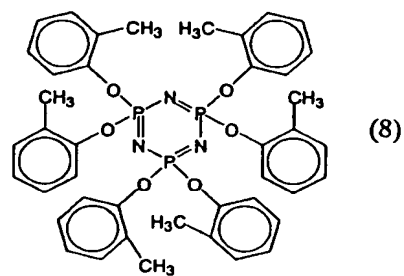
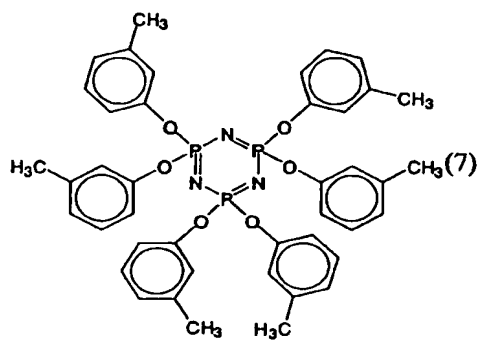
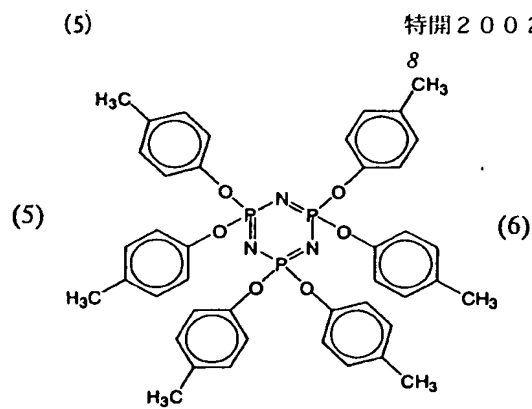
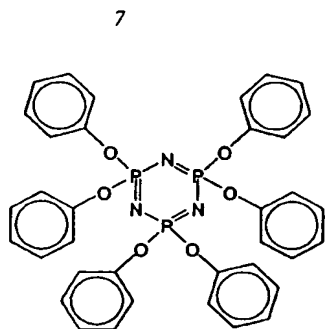
【0017】本発明においては、環状および鎖状のアリールオキシホスファゼンの混合物を芳香族非極性溶媒を含む溶媒中で晶析することにより鎖状のアリールオキシホスファゼン類の含有量が極めて低い環状アリールオキシホスファゼンが得られる。

【0018】前記アリールオキシ基としては、例えば、非置換またはハロゲン、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、tert-ブチル基、tert-オクチル基、メトキシ基、エトキシ基、2,3-ジメチル基、2,4-ジメチル基、2,5-ジメチル基、2,6-ジメチル基、3,5-ジメチル基、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、フェニル基等で置換されたフェニルオキシ基などを挙げることができる。

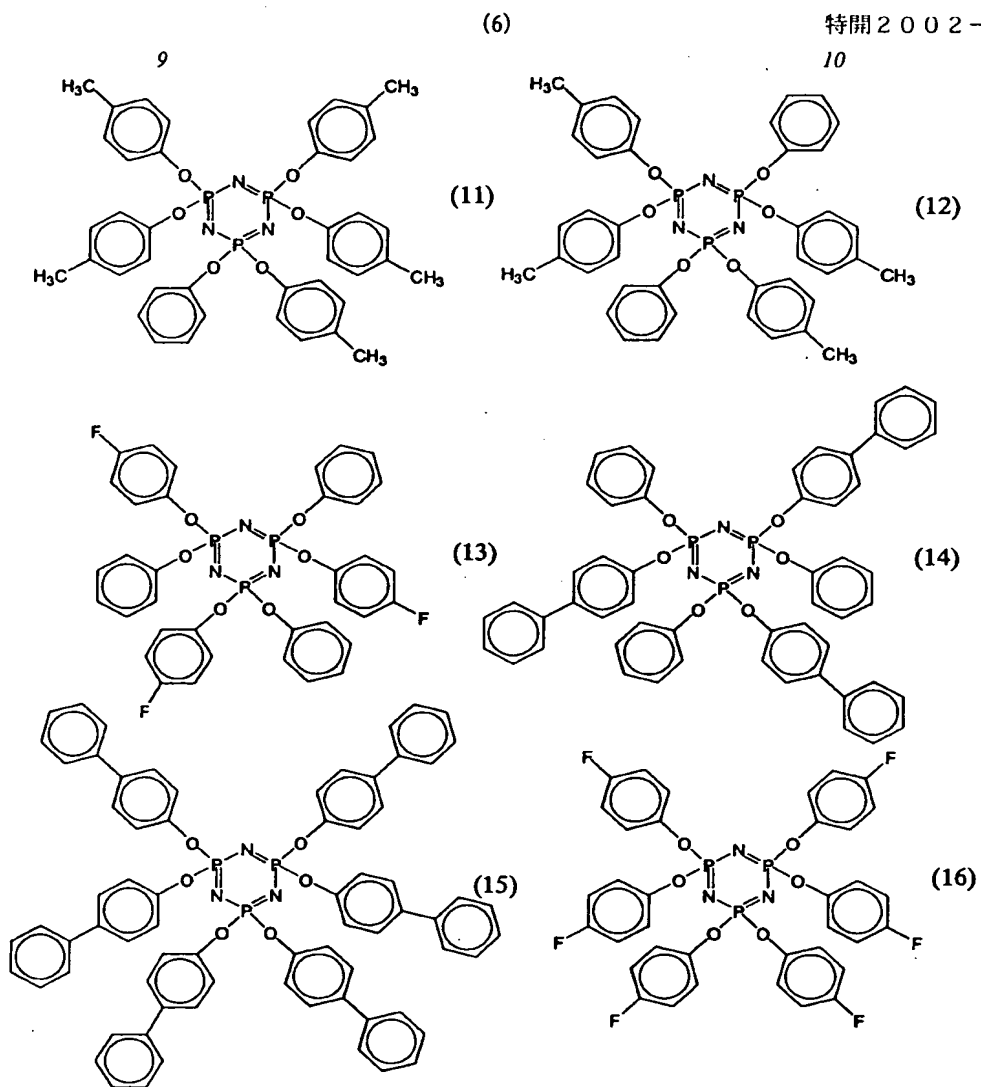
【0019】前記アルカリ金属フェノレート類は、1種のみを用いてもよいが2種以上を併用して用いても良い。2種併用した場合は生成物におけるアリールオキシ基が2種類になることは当然である。

【0020】一般式(1)で示される環状ホスファゼン類としてつぎのようなものが挙げられる。例えば、m=3の場合

【化 12】



【化13】



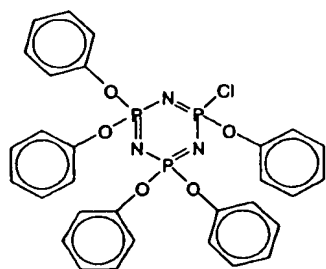
【化14】

(7)

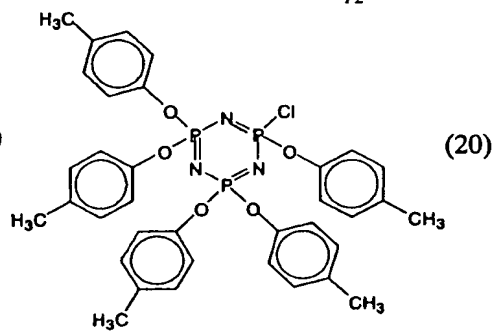
特開2002-363194

12

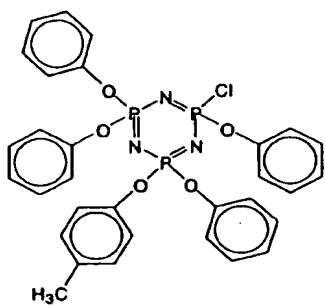
11



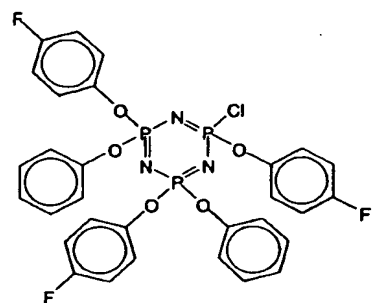
(19)



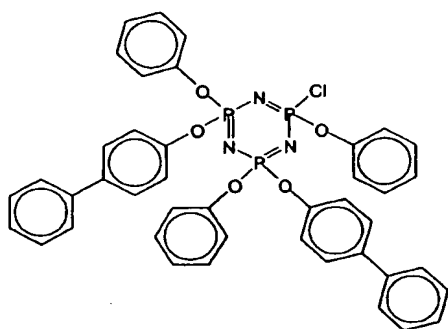
(20)



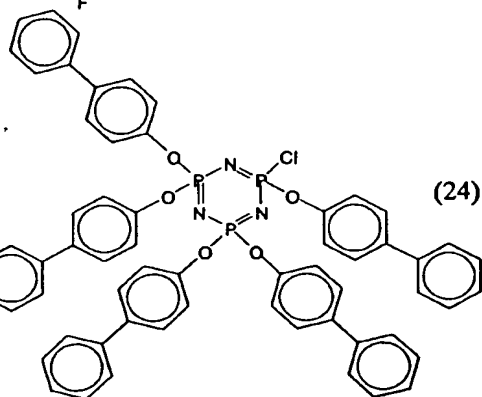
(21)



(22)



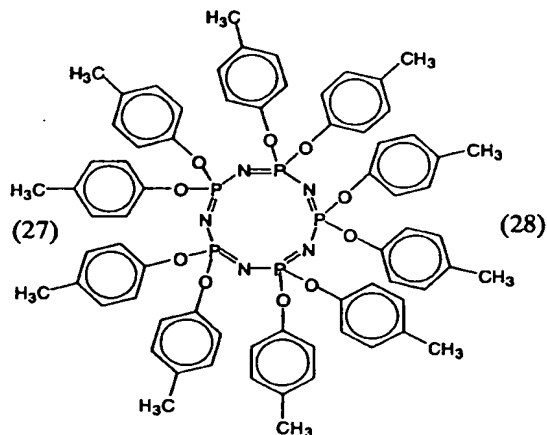
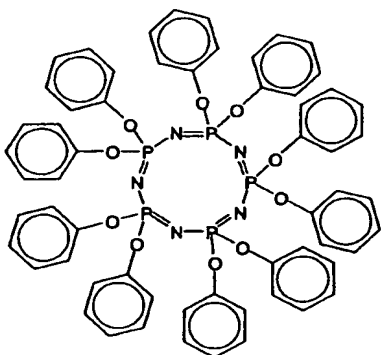
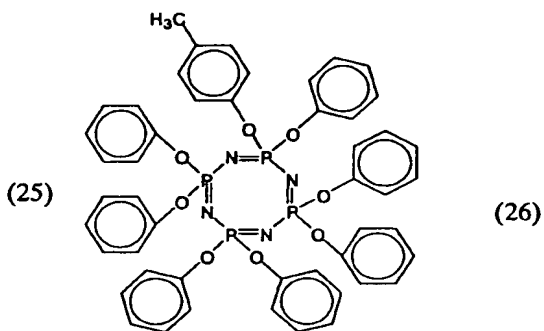
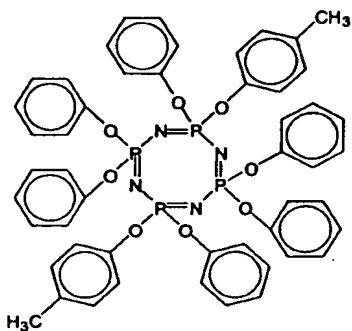
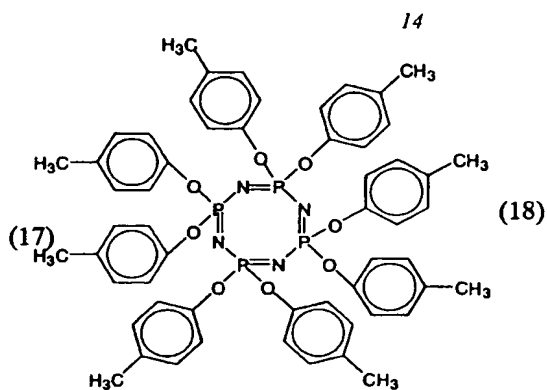
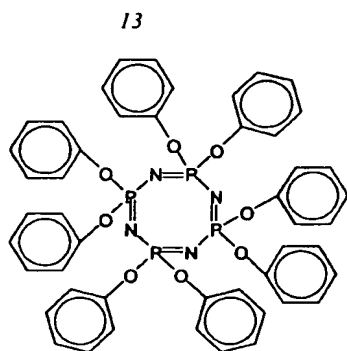
(23)



(24)

【0021】m=4、5の場合

【化15】



【0022】本発明のホスファゼンの晶析において慣用の分散剤やイオン交換樹脂を添加してもよい。分散剤として、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムプロマイド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラブチルアンモニウムハイドロジェンサルフェート、トリラウリルメチルアンモニウムクロライド、ジ硬化牛脂アルキルジメチルアンモニウムアセテートトリメチルフェニルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアン

40 モニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。イオン交換樹脂として、アンバーライト1R-116、1R-118

(H)、1R-120B、1R-122、1R-124 (商品名 オルガノ社製) およびアンバーリスト15、A-26、A-27、A-21、252、200C、200CT、IRC-50、IRC-84、IRC-718、IRA-401、IRA-402、IRA-400 (商品名 オルガノ社製) などが挙げられる。

【0023】本発明による難燃剤は、前記ホスファゼン 50 類を混合して使用したり、他の難燃剤を併用することで

さらなる効果が期待できる。本発明による難燃剤に添加されても良い他の難燃剤として水酸化金属化合物、珪酸塩、有機珪素化合物、フッ素樹脂、無機系難燃剤、りん系難燃剤、ハロゲン系難燃剤および窒素系難燃剤が挙げられ、これらを併用しても良い。

【0024】本発明の難燃剤に添加されても良い水酸化金属化合物の金属としては、元素周期表第2族、第13族（新IUPACフォーマット1～18族のうちの2族、13族であり、従来の元素周期表IIa、IIb族に相当）の金属および亜鉛が挙げられ、好ましくはマグネシウム、アルミニウムが挙げられる。これらの水酸化金属化合物は、この水酸化金属化合物単独でもよいが、これを有機化合物、例えば、高級脂肪酸カルボン酸、水素添加油あるいは高級脂肪酸カルボン酸の元素周期表第1族、第2族、第12族または第13族（新IUPACフォーマット1～18族のうちの1族、2族、12族または13族であり、従来の元素周期表Ia、IIa、IIbまたはIIb族に相当）の金属塩で被覆したものでも良い。該水酸化金属化合物、特に水酸化マグネシウムは、キスマー5A、5B、5E、5J（商品名 協和化学製）、マグシーズN-3、N-1、水マグ200、10、10A、スターマグUM、M、L、S、C、CY（商品名 神島化学製）、FR-200（商品名 プロモケム・ファーフースト製）などとして市販されているから、これをそのまま使用しても良い。

【0025】本発明の難燃剤に添加されても良い珪酸塩としては例えば、珪酸钠ナトリウム、メタ珪酸钠ナトリウム、オルト珪酸钠ナトリウム、水ガラス、珪酸マグネシウム、珪酸カリウム、珪酸カリウムマグネシウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸ジルコニウム、ケイモリブデン酸、苦土カンラン石、カンラン石など、環状珪酸塩としてケイ灰石、緑柱石など、鎖状珪酸塩としてガン化輝石、リチウム輝石、角セン石類など、層状珪酸塩として雲母、粘土鉱物など、三次元珪酸塩として二酸化ケイ素、正長石、ゼオライトなどが挙げられる。

【0026】本発明の難燃剤に添加されても良い有機珪素化合物として、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメトキシメチルフェニルシラン、ジメトキシ-3-メルカプトプロピルメチルシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)ジメトキシメチルシラン、3-グリシドプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ジエトキシ-3-グリシドキシプロピルメチ

ルシランなどのアルコキシシラン化合物、ジメチルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサンなどのポリシロキサン化合物およびアルキル、アミノ、エポキシ、カルボキシル、メルカプト、アルコール、アルキル高級アルコールエステル、ポリエーテル、アルキルアラルキル・ポリエーテル変性シリコンが挙げられる。

【0027】本発明の難燃剤に添加されても良いフッ素樹脂としては例えばポリテトラフルオロエチレン樹脂

(PTFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合樹脂(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合樹脂(PFA)、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合樹脂(ETFE)、ポリトリフルオロ塩化エチレン樹脂(CTFE)、ポリフッ化ビニリデン樹脂(PVDF)などが挙げられる。

【0028】本発明の難燃剤に添加されても良い無機系難燃剤としては、例えば三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ、ホウ酸亜鉛、酸化マグネシウム、酸化カルシウムなどが挙げられる。

【0029】本発明の難燃剤に添加されても良いりん系難燃剤としては、例えば、赤りん、ポリリン酸アンモニウム、トリフェニルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルフェニルホスフェート、トリス(3-ヒドロキシプロピル)ホスフィンオキサイド、グリシジル- $\alpha$ -メチル- $\beta$ -ジブトキシホスフィニルプロピオネート、ジブチルヒドロオキシメチルホスフォネート、ジブトキシホスフィニルプロピルアミド、ジメチルメチルホスフォネート、ジ(ポリオキシエチレン)-ヒドロキシメチルホスフォネート、芳香族縮合リン酸エステルなどが挙げられる。

【0030】赤りんは単独でもよいし、また、適当な無機化合物あるいは有機化合物で被覆されたものでもよいし、さらには、非ハロゲン系有機高分子組成物で希釈されたものでもよい。該赤りんの市販品として、ノーバレッド120、120UF、120UFA、ノーバエクセルST、W、MG、RXシリーズ、ノーバパレット各種（商品名 磷化学製）、ヒシガードCP、CP-15、UR-15、TP-10、セーフTP-10（日本化学製）、RP-120（鈴裕化学製）などが市販されているから、これをそのまま使用できる。

【0031】本発明の難燃剤に添加されてもよいハロゲン系難燃剤としては、例えばトリス(クロロエチル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、ビス(2,3-ジプロモプロピル)-2,3-ジクロロプロピルホスフェート、トリス(2,3-ジプロモプロピル)ホスフェート、ビス(クロロプロピル)モノオクチルホスフェート、ヘキサプロモベンゼン、ヘキサ

ブロモビフェニルエーテル、トリブロモフェノール、テトラブロモビスフェノールA、テトラブロモ無水フタル酸、ヘキサブロモシクロデカン、ビス（ブロモエチルエーテル）テトラブロモビスフェノールA、エチレンビステトラブロモフタルイミド、臭素化エポキシオリゴマー、臭化ポリスチレン、デカブロモジフェニルエタン、臭素化芳香族トリアジン、テトラブロモエタン、オクタプロモトリメチルフェニルインダン、ポリジブロモフェニレンオキサイド、ペンタブロモベンジルアクリレート、ペンタブロモベンジルポリアクリレート、ビス（トリブロモフェノキシ）エタン、ジブロモクレジルグリシジルエーテル、ジブロモフェニルグリシジルエーテル、テトラブロモフタレートジオールテトラジブロモフタレートエステル、などが挙げられる。

【0032】本発明の難燃剤に添加されても良い窒素系難燃剤としては、例えばスルファミン酸グアニジン、リン酸グアニジン、リン酸グアニール尿素、メラミンホスフェート、ジメラミンホスフェート、メラミンボレート、メラミンシアヌレートなどが挙げられる。

【0033】本発明による難燃剤は、例えば、慣用の添加剤をさらに含有しても良く、例えば、充填剤、プラスチック強化剤、滑剤などを含有しても良い。

【0034】本発明による難燃剤に添加されても良い充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、酸化チタン、クレー、焼成クレー、シラン改質クレー、タルク、マイカ、シリカ、ウォラストナイト、ベントナイト、珪藻土、珪砂、軽石粉、スレート粉、アルミナホワイト、硫酸アルミ、硫酸バリウム、リトボン、硫酸カルシウム、二硫化モリブデン、表面処理フィラー、再生ゴム、ゴム粉末、エボナイト粉末、セラックなどが挙げられる。

【0035】本発明による難燃剤に添加されても良いプラスチック強化剤として、例えば、雲母粉、グラファイト、ガラス繊維、ガラス球、火山ガラス中空体、カーボン繊維、炭素中空体、無煙炭粉末、人造氷晶石、シリコン樹脂粉末、シリカ球状微粒子、ポリビニルアルコール繊維、アラミド繊維、アルミナ繊維、高強力ポリアクリレート繊維などが挙げられる。

【0036】本発明による難燃剤に添加されても良い滑剤として、例えば、パラフィンワックス、流動パラフィン、パラフィン系合成ワックス、ポリエチレンワックス、複合ワックス、モンタンワックス、シリコーンオイル、ステアリン酸、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ヒドロキシステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸マグネシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸亜鉛、ラウリル酸カルシウム、ラウリル酸バリウム、ラウリル酸亜鉛など、ヤシ油、パーム核油、ニシン油、

タラ肝油、鯨油、パーム油、綿実油、オリーブ油、落花生油、大豆油、アマニ油、ヒマシ油およびそれらの油を水素添加した硬化油などが挙げられる。

【0037】本発明による樹脂組成物は、例えば、慣用の添加物をさらに含有しても良く、例えば、酸化防止剤、光安定剤、金属不活性剤を含有しても良く、また必要に応じて各種充填剤、導電性粉末などを含有しても良い。

【0038】本発明によるホスファゼン組成物のほかに添加されても良い酸化防止剤としては、例えば、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2-tert-ブチル-4, 6-ジメチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-n-ブチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-イソブチルフェノール、2, 6-ジシクロペンチル-4-メチルフェノール、2-( $\alpha$ -メチルシクロヘキシル)-4, 6-ジメチルフェノール、2, 6-ジオクタデシル-4-メチルフェノール、2, 4, 6-トリシクロヘキシルフェノール、2, 6-ジノニル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシメチルフェノール、2, 4-ジメチル-6-(1'-メチルウンデカ-1'-イル)-フェノール、2, 4-ジメチル-6-(1'-メチルトリデカ-1'-イル)-フェノールおよびそれらの混合物、2, 4-ジオクチルチオメチル-6-tert-ブチルフェノール、2, 4-ジオクチルチオメチル-6-メチルフェノール、2, 4-ジオクチルチオメチル-6-エチルフェノール、2, 6-ジードデシルチオメチル-4-ノニルフェノールおよびそれらの混合物、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、2, 5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、2, 5-ジ-tert-アミルハイドロキノン、2, 6-ジフェニル-4-オクタデシルオキシフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、2, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルステアレート、ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)アジペートおよびそれらの混合物、2, 4-ビス-オクチルメルカプト-6-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-オクチルメルカプト-4, 6-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-オクチルメルカプト-4, 6-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)-1, 2, 3-トリアジン、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒド

ロキシベンジル) -イソシアヌレート、1, 3, 5-トリリス (4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル) -イソシアヌレート、2, 4, 6-トリリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルエチル) -1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル) -ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 3, 5-トリリス (3, 5-ジシクロヘキシル-4-ヒドロキシベンジル) -イソシアヌレート等および2, 2'-メチレンビス (6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス (6-tert-ブチル-4-エチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス (4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス (6-tert-ブチル-4-イソブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス (2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス (6-tert-ブチル-2-メチルフェノール)、1, 1-ビス (5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル) プタン、エチレングリコールビス (3, 3'-ビス (3'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) ブチレート) 等ならびに、1, 3, 5-トリリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -2, 4, 6-トリメチルベンゼン、1, 4-ビス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -2, 3, 5, 6-テトラメチルベンゼン、2, 4, 6-トリリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -フェノール等を挙げることが出来る。

【0039】本発明によるホスファゼン組成物のほかに添加されても良い光安定剤としては、たとえば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(5'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2-{2'-ヒドロキシ-5'-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) フェニル} ベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2'-オクチルオキシカルボニルエチルフェニル)) -5-クロロベンゾトリアゾール等：4-ヒドロキシ、4-メトキシ、4-オクトキシ、4-デシルオキシ、4-ドデシルオキシ、4-ベンジルオキシ、4, 2', 4'

トリヒドロキシ、2'-ヒドロキシ-4, 4'-ジ-メトキシまたは4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシベンゾフェノン誘導体など：4-tert-ブチルフェニル サリシレート、フェニル サリシレート、オクチルフェニル サリシレート、ジベンゾイルレゾルシノール、ビス (4-tert-ブチルベンゾイルレゾルシノール)、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニルレゾルシノール、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等：エチル  $\alpha$ -シアノ- $\beta$ ,  $\beta$ -ジオフェニル アクリレート、イソオクチル  $\alpha$ -シアノ- $\beta$ ,  $\beta$ -ジオフェニル アクリレート、メチル  $\alpha$ -カルボメトキシシンナメート、メチル  $\alpha$ -シアノ- $\beta$ -メチル-p-メトキシシンナメート等：ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) サクシネート、ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス (1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) アジベート等：4, 4'-ジオクチルオキシオキサニリド、2, 2'-ジエトキシオキサニリド、2, 2'-ジオクチルオキシ-5, 5'-ジ-tert-ブチルオキサニリド、2, 2'-ジドデシルオキシ-5, 5'-ジ-tert-ブチルオキサニリド、2-エトキシ-2'-エチルオキサニリド、N, N'-ビス (3-ジメチルアミノプロピル) オキサニリド、2-エトキシ-5-tert-ブチル-2'-エトキシオキサニリド等：2, 4, 6-トリリス (2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル) -1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル) -4, 6-ビス (2, 4-ジメチルフェニル) -1, 3, 5-トリアジン、2-(2, 4-ジヒドロキシフェニル) -4, 6-ビス (2, 4-ジメチルフェニル) -1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス (2-ヒドロキシ-4-プロピルオキシフェニル) -6-(2, 4-ジメチルフェニル) -1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシフェニル) -4, 6-ビス (2, 4-ジメチルフェニル) -1, 3, 5-トリアジン等が挙げられる。

【0040】本発明におけるホスファゼン組成物のほかに添加されても良い金属不活性化剤としては、たとえばN, N'-ジ-フェニルシュウ酸ジアミド、N-サルチラル-N'-サリチロイルヒドラジン、N, N'-ビス (サリチロイル) ヒドラジン、N, N'-ビス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル) ヒドラジン、3-サリチロイルアミノ-1, 2, 3-トリアゾール、ビス (ベンジリデン) シュウ酸ヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、N, N'-ジ

アセタールーアジピン酸ジヒドラジド、N, N' -ビスサリチロイルシュウ酸ジヒドラジド、N, N' -ビスサリチロイルチオプロピオン酸ジヒドラジド等が挙げられる。

【0041】本発明によるホスファゼン組成物を含有する樹脂組成物を構成する樹脂として、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブチレン、ポリメチルペンテン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸メチル（エチル）共重合体、AS樹脂、ABS樹脂、PC樹脂、PC・ABSアロイ、ポリスチレン、PET、PC・PETアロイ、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコン樹脂、不飽和ポリエステル、などを挙げることができる。

【0042】本発明の樹脂組成物は、各種成形品としての用途に供されるが、被膜、特に電線、ケーブル類、電気部品、機械部品、プラグ、マウント、ケーシング、カバー、外装の防火保護被膜を製造するための材料として有用である。

#### 【0043】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

【0044】ホスファゼン組成物中の各ホスファゼン類の含有量はHPLCで絶対検量線法により求めた。

【0045】難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物の製造および難燃性の評価

難燃性の評価は、サンプルサイズ60mm×150mm×1mmのものを作成し、難燃性の度合いを示す酸素指数により評価を行った。日本工業規格JISK7201（酸素指数法による高分子材料の燃焼試験方法）に準拠。

#### 【0046】実施例1

攪拌機、温度計、水分測定用分留受器、還流冷却管を備えた1Lのフラスコ中に48%NaOH 87.5g（1.05mol）、トルエン220mL、フェノール98.8g（1.05mol）を仕込み、攪拌下加熱し共沸脱水（回収水64mL）を行ないフラスコ内の水分を除去し、フェノールのNa塩化を行った。これを80℃に冷却し、N, N-ジメチルホルムアミド25.0g（0.342mol）を仕込み、攪拌下80℃でヘキサクロロホスファゼンのトルエン溶液（ヘキサクロロホスファゼン〔一般式（3）でm=3のもの〕58.0g（0.167mol）、トルエン275mL）を2時間かけて滴下し、同温度で攪拌反応を10時間行った。反応終了後、フラスコ内に水200mLを加え無機塩を溶解させた後、分液ロートにより有機層の分液を行った。

有機層を中和、水洗後、トルエンを常圧で、130℃まで回収した（このときの残存トルエンは54mLであった）。これを60℃まで冷却し、メタノール100mLを加え徐々に5℃まで冷却し、析出した結晶をろ過し目的物であるヘキサフェノキシホスファゼン類107.7gを得た。得られたヘキサフェノキシホスファゼン類をHPLCで純度分析を行ったところ、ヘキサフェノキシホスファゼン100.00重量%、鎖状のフェノキシホスファゼン0.00重量%であった。

#### 10 【0047】比較例1

実施例1と同様に反応を行い、反応終了後、フラスコ内に水200mLを加え無機塩を溶解させた後、分液ロートにより有機層の分液を行った。有機層を75%硫酸で中和し、水洗後、トルエンを留去し淡黄色結晶のヘキサフェノキシホスファゼン類113.4gを得た。得られたヘキサフェノキシホスファゼン類をHPLCで純度分析を行ったところ、ヘキサフェノキシホスファゼン94.44重量%、鎖状のフェノキシホスファゼン5.56重量%であった。この比較例1は、一般式（1）において、m=3、Qがハロゲンの環状の原料を使用して従来法によりフェノキシホスファゼン類を合成すると鎖状のフェノキシホスファゼンも生成してしまうことを示すものである。

#### 【0048】実施例2

攪拌機、温度計、水分測定用分留受器、還流冷却管を備えた1Lのフラスコ中に48%NaOH 87.5g（1.05mol）、トルエン220mL、フェノール98.8g（1.05mol）を仕込み、攪拌下加熱し共沸脱水（回収水64mL）を行ないフラスコ内の水分を除去し、フェノールのNa塩化を行った。これを80℃に冷却し、N, N-ジメチルホルムアミド25.0g（0.342mol）を仕込み、攪拌下80℃でクロロホスファゼン混合物のトルエン溶液（クロロホスファゼン混合物〔一般式（3）でm=3のもの 60.8%、m=4のもの 21.2% m=5以上のもの 6.2%、一般式（4）で示される鎖状ホスファゼン類 11.8%〕58.0g（0.5unitmol）をトルエン275mLに溶解したもの）を2時間かけて滴下し、同温度で攪拌反応を10時間行った。反応終了後、フラスコ内に水200mLを加えて無機塩を溶解させた後、分液ロートにより有機層の分液を行った。有機層を75%硫酸で中和し、水洗後、トルエンを留去し褐色ワックス状のフェノキシホスファゼン混合物112.9gを得た。攪拌機、温度計、還流冷却管を備えた1Lのフラスコ中に得られたフェノキシホスファゼン混合物112.9g、トルエン50mL、メタノール200mLを仕込み65℃まで昇温して不溶分を熱濾過して取り除き、このろ液をゆっくりと5℃まで冷却して晶析を行ない、環状フェノキシホスファゼン類95.8gを得た。得られたフェノキシホスファゼン類をHPLCで純度分

析を行ったところ、ヘキサフェノキシホスファゼン72.38重量%、オクタフェノキシホスファゼン24.51重量%、 $m=5$ 以上のフェノキシホスファゼン3.10重量%、鎖状のフェノキシホスファゼン0.01重量%であった。

#### 【0049】実施例3

実施例2のクロロホスファゼン混合物〔一般式(3)で $m=3$ のもの 60.8%、 $m=4$ のもの 21.2%  $m=5$ 以上のもの 6.2%、一般式(4)で示される鎖状ホスファゼン類 11.8%〕の代わりにクロロホスファゼン混合物〔一般式(3)で $m=3$ のもの 55.4%、 $m=4$ のもの 14.6%  $m=5$ 以上のもの 8.2%、一般式(4)で示される鎖状ホスファゼン類 21.8%〕を使用して実施例2と同様の条件で反応を行った。その結果、環状フェノキシホスファゼン類 84.1gを得た。得られたホスファゼン類をHPLCで純度分析を行ったところ、ヘキサフェノキシホスファゼン74.03重量%、オクタフェノキシホスファゼン19.04重量%、 $m=5$ 以上のフェノキシホスファゼン6.89重量%、鎖状のフェノキシホスファゼン0.04重量%であった。

#### 【0050】実施例4

実施例2のクロロホスファゼン混合物〔一般式(3)で $m=3$ のもの 60.8%、 $m=4$ のもの 21.2%  $m=5$ 以上のもの 6.2%、一般式(4)で示される鎖状ホスファゼン類 11.8%〕の代わりにクロロホスファゼン混合物〔一般式(3)で $m=3$ のもの 74.7%、 $m=4$ のもの 9.9%  $m=5$ 以上のもの 11.8%、一般式(4)で示される鎖状ホスファゼン類 2.6%〕を使用して実施例2と同様の条件で反応を行った。その結果、環状フェノキシホスファゼン組成物108.6gを得た。得られたホスファゼンをHPLCで純度分析を行ったところ、ヘキサフェノキシホスファゼン81.30重量%、オクタフェノキシホスファゼン10.47重量%、 $m=5$ 以上のフェノキシホスファゼン8.23重量%、鎖状のフェノキシホスファゼン0.00重量%であった。

#### 【0051】実施例5

実施例1と同様の条件でフェノール98.8gの代わりにp-クレゾール113.5gを使用し反応を行った。その結果、環状p-トリルオキシホスファゼン組成物105.8gを得た。得られたホスファゼンをHPLCで純度分析を行ったところ、ヘキサ-p-トリルオキシホスファゼン73.44重量%、オクタ-p-トリルオキシホスファゼン22.98重量%、 $m=5$ 以上のp-トリルオキシホスファゼン3.57重量%、鎖状のp-トリルオキシホスファゼン0.01重量%であった。

#### 【0052】実施例6

実施例1で得られた環状フェノキシホスファゼン10.0重量%、ポリオレフィン系樹脂としてポリプロピレン90.0重量%をミキサーに挿入し、180℃で混練した。得られた混合物を用いて圧縮成形機(185℃、3分間)で成形し得られたシートを使用して難燃性の評価を行った。その結果を表1に示す。

#### 【0053】実施例7~10

実施例6と同様の操作で実施例1で得られたフェノキシホスファゼンの代わりに実施例2~5で得られたホスファゼン組成物を使用し難燃性の評価を行った。その結果を表1に示す。

#### 【0054】比較例2

実施例6と同様の操作で実施例1で得られたフェノキシホスファゼンの代わりに比較例1で得られたホスファゼン組成物を使用し難燃性の評価を行った。その結果を表1に示す。

#### 【0055】

##### 【表1】

難燃性の評価結果

	酸素指数
実施例6	26.5
実施例7	26.1
実施例8	25.8
実施例9	26.3
実施例10	25.7
比較例2	22.3

【0056】酸素指数とは、所定の試験条件下において、材料が燃焼を持続するのに必要な最低酸素濃度(容量%)の数値をいう。例えば酸素指数25.0というサンプルがあるとすると、これは酸素濃度が25.0%以上で着火されると燃焼し、25.0%以下では自己消火することを示す。大気中の酸素濃度が約20.9%であることを考えると、酸素指数が20.9を上回るものは、自然環境下では自己消火することを意味するものであり、難燃効果が大いことがよくわかる。

#### 【0057】

【発明の効果】(1)精製を繰返すことなく、鎖状ホスファゼン類含有量が5.0重量%以下、好ましくは1.0重量%以下、とくに好ましくは0.1重量%以下の高純度環状ホスファゼン類を提供できた。

(2)鎖状のホスファゼン類を5.0重量%以上含有している環状ホスファゼン類を難燃剤として用いた場合と、本発明の難燃剤を用いた場合を対比すると、本発明のものの方が難燃効果はるかに高かった。

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターム (参考)
C O 8 L 85/02		C O 8 L 85/02	
101/00		101/00	
C O 9 K 21/12		C O 9 K 21/12	
21/14		21/14	
(72) 発明者 西松 雅之		F ターム (参考)	4F071 AA20 AA68 AE07 AF47 BA01
兵庫県神戸市中央区東川崎町 1 丁目 3 番 3			BB03 BC01
号 ケミプロ化成株式会社内			4H028 AA38 AA39 AA40 AA42 BA06
(72) 発明者 大前 吉則			4H050 AA01 AA02 AA03 AB84 AD15
兵庫県神戸市中央区東川崎町 1 丁目 3 番 3			4J002 BB031 BB061 BB071 BB121
号 ケミプロ化成株式会社内			BB151 BC031 BC061 BF031
			BF051 BG001 BG101 BL011
			BN151 CD001 CF061 CF071
			CF211 CG001 CH071 CL001
			CN011 CP031 CQ012 FD132
			4J030 CA00 CB51 CB52 CB54 CB55
			CG22